

DOCKET NO.: 265280US0PCT

10/524689  
BT01 Rec'd PCT/PTC 15 FEB 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Dieter BARFURTH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06543

INTERNATIONAL FILING DATE: June 20, 2003

FOR: COMPOSITION ACTING AS COUPLING AGENT FOR FILLED AND PEROXIDICALLY  
CROSSLINKING RUBBER COMPOUNDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 38 369.3	22 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06543. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 JUL 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 38 369.3

**Anmeldetag:** 22. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Mittel als Haftvermittler für gefüllte und peroxidisch zur vernetzende Gummicomounds

**IPC:** C 08 K, C 09 D, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

**Mittel als Haftvermittler für gefüllte und peroxidisch zu vernetzende Gummi-  
compounds**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Siliciumverbindungen enthaltendes Mittel als  
5 Haftvermittler zwischen Füllstoffen und peroxidisch zu vernetzenden Elastomeren in  
Gummicompounds und dessen Anwendung.

10 Bekannt ist die Verwendung von Vinylsilanen, insbesondere von  
Vinyltrimethoxyethoxysilan (DYNASYLAN<sup>®</sup> VTMOEO) und Vinyltriethoxysilan  
(DYNASYLAN<sup>®</sup> VTEO), als Haftvermittler in peroxidisch zu vernetzenden Ethylen-  
Propylen-Kautschuk (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), oder  
weiteren Gummicompounds, wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk  
(NR), Acrylatcopolymerkautschuk (ACM), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR),  
15 Polybutadien-Kautschuk (BR). Diese Gummicompounds sind üblicherweise gefüllt.  
Als Füllstoffe werden z. B. Kaolin, gegebenenfalls in kalzinierter Form, oder auch  
andere silikatische Füllstoffe, wie Kieselsäure, Quarz, Cristobalit, Talkum,  
Montmorillonit, Wollastonit, Glimmer oder auch CaCO<sub>3</sub>, Aluminiumhydroxid (ATH),  
Magnesiumhydroxid (MDH), Titandioxid, wie auch organische Füllstoffe,  
beispielsweise Cellulose, Flachs sowie Sisal, eingesetzt. Das Vinylsilan bindet dabei  
20 den Füllstoff an das Gummi.

Es ist auch bekannt, dass physikalische Gemische aus monomeren ungesättigten  
Silanen, wie Vinyltriethoxysilan (DYNASYLAN<sup>®</sup> VTMO), oder 3-  
Methacryloxypropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN<sup>®</sup> MEMO), mit oligomeren  
25 Alkylsilanen eine verbesserte Dispersion des Füllstoffs in der Gummimatrix  
ermöglichen (EP 0 124 805 A). Ein Nachteil von monomeren Silanen ist deren  
Flüchtigkeit. Der Siedepunkt von VTEO beträgt 158 °C. Ein weiterer Nachteil von  
monomeren Silanen ist, dass pro Mol Trialkoxysilan eine äquimolare Menge an  
Hydrolysealkohol freigesetzt wird.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde genannte Nachteile zu  
mindern.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein Gemisch aus oligomeren Vinylsilanen, d. h. vinylfunktionelle Siloxane, wie DYNASYLAN® 6498, und aus oligomeren Alkylsilanen, d. h. alkylfunktionelle Siloxane, wie DYNASYLAN® 9892, sich hervorragend als Haftvermittler für peroxidisch vernetzende, gefüllte Gummicompounds eignen. Die Flüchtigkeit erfindungsgemäßer Gemische ist im Vergleich zu monomeren ungesättigten Silanen wie auch gegenüber Gemischen aus monomerem ungesättigten Silan und oligomeren Alkylsilanen, erheblich reduziert. Dies führt ferner zu einer erhöhten Produktsicherheit während der Anwendung. Darüber hinaus kann durch den Einsatz der Vinylalkoxysiloxan-haltigen erfindungsgemäßen Gemische die bei Applikation anfallende Menge an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), insbesondere Alkohol, bei im Allgemeinen mindestens vergleichbar guten Haftvermittlereigenschaften signifikant reduziert werden.
- 15 Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel als Haftvermittler zwischen Füllstoffen und peroxidisch zu vernetzenden Elastomeren in Gummicompounds, welches als Siliciumverbindungen enthaltende Komponente ein Gemisch aus

- a) Vinylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
  - b) Vinylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysilanen oder
  - c) Vinylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
  - 25 d) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
  - e) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysiloxanen oder
  - f) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
  - g) mindestens einem cooligomeren Organosiloxan, das als organofunktionelle Gruppen mindestens eine Gruppe aus der Reihe Vinyl, Acryl und Methacryl und
  - 30 mindestens eine Gruppe aus der Reihe Alkyl und Phenyl und mindestens eine Alkoxy- oder Hydroxygruppe trägt,
- enthält.

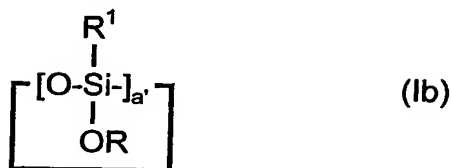
Die Herstellung besagter Vinyl-, Alkyl-, Phenyl-, Acryl-, Methacryl- bzw. Organoalkoxysiloxanen kann beispielsweise gemäß der Lehre der folgenden Dokumente erfolgen: EP 0 101 541 A, EP 0 518 057 A, EP 0 814 110 A, EP 0 978 525 A und DE-Anmeldung 100 56 343. Die hier genannten Schutzrechte sind dem  
5 Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung zuzurechnen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann man im Allgemeinen durch Mischen bzw. Zusammenrühren der jeweils einzusetzenden Komponenten herstellen. Dabei sollte man unter Ausschluss von Wasser arbeiten. Daher liegen die hier eingesetzten  
10 Siloxane im Wesentlichen als Alkoxysiloxane vor. Jedoch kann die eine oder andere Alkoxygruppe durch Hydrolyse auch in eine Hydroxygruppe übergehen.

Auch kann das erfindungsgemäße Mittel neben den Siloxankomponenten als weitere nicht siliciumhaltige Komponenten beispielsweise Weichmacher und/oder  
15 Verarbeitungshilfsmittel zusätzlich enthalten.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% eines vinyl-, acryl- und/oder methacrylfunktionellen Alkoxysiloxans, bezogen auf alle im  
20 Mittel befindlichen Komponenten. Ferner enthält das erfindungsgemäße Mittel geeigneterweise 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders vorzugsweise 20 – 60 Gew.-%, insbesondere 40 bis 50 Gew.-% eines alkyl- und/oder phenylfunktionellen Alkoxysiloxans, bezogen auf alle im Mittel befindlichen Komponenten. Es ist herauszustellen, dass das erfindungsgemäße Mittel keine  
25 monomeren Silane enthält.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält vorzugsweise mindestens ein kettenförmiges oder cyclisches Vinylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, R<sup>1</sup> eine Vinylgruppe darstellt, a und a' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise von 3 bis 15 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

Bevorzugte kettenförmige oder cyclische Alkylalkoxysiloxane des erfindungsgemäßen Mittels können durch die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb)

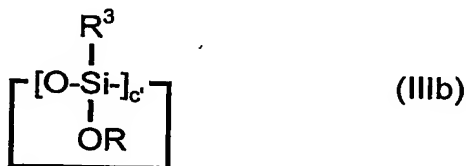
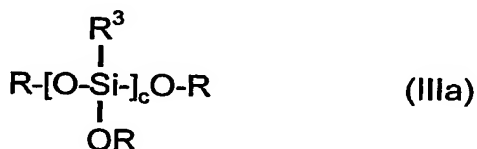


worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und R<sup>2</sup> jeweils für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, beispielsweise n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Octyl, i-Octyl oder Hexadecyl, b und b' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise von 3 bis 15 sind,

wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können,

beschrieben werden. Beispielsweise sind zu nennen: Methylmethoxysiloxan auch als Methylmethoxysilanoligomer bezeichnet, entsprechend Propylmethoxysilanoligomer, Isobutylmethoxysilanoligomer, Octylmethoxysilanoligomer, Methylethoxysilanoligomer, Propylethoxysilanoligomer, Isobutylethoxysilanoligomer, Octylethoxysilanoligomer. Methylmethoxysilancyclooligomer, Propylmethoxysilancyclooligomer, um nur einige Beispiele zu nennen.

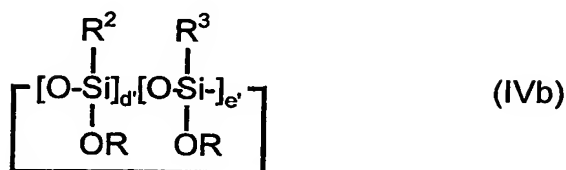
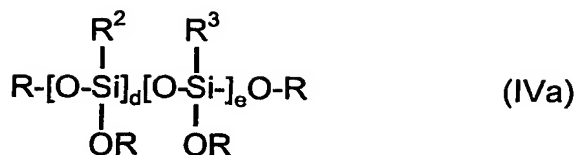
Ebenfalls bevorzugte kettenförmige oder cyclische Phenylalkoxysiloxane kann man durch die allgemeinen Formeln (IIIa) und (IIIb)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht,  $\text{R}^3$  eine Phenylgruppe darstellt, c und  $c'$  jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise von 3 bis 15, sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können,

darstellen. Beispielsweise sind hier zu nennen: Phenylmethoxysilanoligomer, Phenylethoxysilanoligomer, Phenylmethoxysilancyclooligomer, Phenylethoxysilancyclooligomer.

Ferner können bevorzugte kettenförmige oder cyclische Alkylphenylalkoxysiloxane durch die allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb)

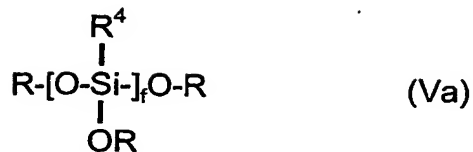


5 worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und R<sup>2</sup> jeweils für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, beispielsweise n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Octyl, i-Octyl, Heyadecyl, R<sup>3</sup> für eine Phenylgruppe steht, d, d', e und e' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 35 sind und den Maßgaben 1<(d+e)<50 sowie 1<(d'+e')<50, vorzugsweise von 2<(d+e)<30 sowie 2<(d'+e')<30, besonders bevorzugt von 3<(d+e)<10 sowie 3<(d'+e')<10, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können,

dargestellt werden. Beispielsweise sind zu nennen: Methylphenylmethoxysilanoligomer, Propylphenylmethoxysilanoligomer, Isobutylphenylmethoxysilanoligomer, Octylphenylmethoxysilanoligomer, Methylphenylethoxysilanoligomer, Propylphenylethoxysilanoligomer, Isobutylphenylethoxysilanoligomer, Octylphenylethoxysilanoligomer, Methylphenylmethoxysilancyclooligomer, Propylphenylmethoxysilancyclooligomer, um nur einige Beispiele zu nennen.

20 Weiterhin ist beim erfindungsgemäßen Mittel der Einsatz mindestens eines kettenförmigen oder cyclischen acryl- oder methacrylfunktionellen Alkoxysiloxans der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb)

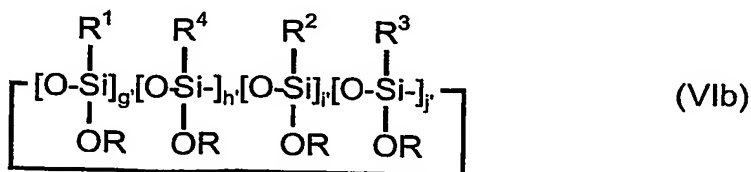
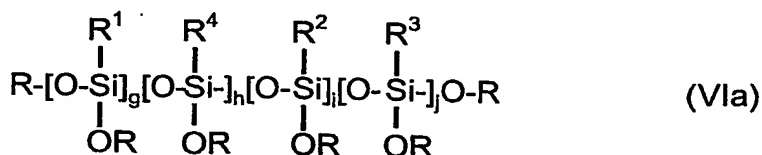




worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind, R<sup>4</sup> eine Acryl- oder Methacrylgruppe darstellt, beispielsweise 3-Methacryloxypropyl, f und f' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise von 3 bis 15 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können,

bevorzugt. Beispielsweise sind hier zu nennen: Acryloxypropylmethoxysilanoligomer, Methacryloxypropylmethoxysilanoligomer, Acryloxypropylethoxysilanoligomer, Methacryloxypropylethoxysilanoligomer, Acryloxypropylmethoxysilancyclooligomer, Methacryloxypropylmethoxysilancyclooligomer, Acryloxypropylethoxysilancyclooligomer, Methacryloxypropylethoxysilancyclooligomer.

15 Beim erfindungsgemäßen Mittel können bisher genannten Funktionalitäten aber auch in einem bevorzugten kettenförmigen oder cyclischen Organoalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb)



worin Gruppen  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die oben genannte Bedeutung haben,  $g$ ,  $g'$ ,  $h$ ,  $h'$ ,  $i$ ,  $i'$ ,  $j$  und  $j'$  jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 35 sind und den Maßgaben  $g \geq 1$  und/oder  $h \geq 1$  und  $1 < (g+h+i+j) < 50$  sowie  $g' \geq 1$  und/oder  $h' \geq 1$  und  $1 < (g'+h'+i'+j') < 50$ , vorzugsweise von  $2 < (g+h+i+j) < 30$  sowie  $2 < (g'+h'+i'+j') < 30$ , besonders bevorzugt von  $3 < (g+h+i+j) < 10$  sowie  $3 < (g'+h'+i'+j') < 10$ , wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können,

gebunden sein. Beispielsweise sind zu nennen: Methylacryloxypropylmethoxysiloxan bzw. -silanoligomer, entsprechend Methylacryloxypropylmethoxysilancyclooligomer, Propylmethacryloxypropylmethoxysiloxan, Propylacryloxypropylethoxysilanoligomer, Octylmethacryloxypropylethoxysiloxan, um nur einige Beispiele zu nennen.

Setzt man das erfindungsgemäße Mittel einem Gemisch aus Elastomer und Füllstoff zu, so reagieren unter Verarbeitungsbedingungen, z. B. bei einem EPDM-Kautschuk, der mit Kaolin vermischt und bei ca. 140 °C verarbeitet wird, einerseits die Alkoxy- bzw. Hydroxygruppen der Siloxankomponenten mit entsprechenden hydrophilen Gruppen des Füllstoffs, insbesondere einer Hydroxygruppe und andererseits unter Vernetzungsbedingungen, z. B. mit einem Peroxid bei ca. 180 °C innerhalb ca. einer viertel Stunde, die ungesättigte ethylenische Gruppe mit dem Elastomer. Dadurch wird der Füllstoff in vorteilhafter Weise, da u. a. keine Verluste an Haftvermittler auftreten, in den Gummicompound bzw. entsprechend erhältliche Artikel eingebunden.

Auch kann das erfindungsgemäße Mittel geträgert in Form sogenannter „dry liquids“ vorteilhaft appliziert werden. Dafür sind als Trägermaterialien vorzugsweise poröse Polymere, z.B. Polyethylen mit einem Porenvolumen  $> 50\%$ , Ruß, Wachse, z.B. Polyolefinwachse auf LDPE-Basis, Kieselsäuren (pyrogen, gefällt, natürlich), Calciumsilikate geeignet.

Ein erfindungsgemäßes Mittel kann so in vorteilhafter Weise als Haftvermittler in gefüllten und peroxidisch zu vernetzenden Gummicompounds verwendet werden.

Gegenstand sind daher auch gefüllte und peroxidisch zu vernetzende Gummicompounds, die ein erfindungsgemäßes Mittel enthalten.

Im Allgemeinen stellt man erfindungsgemäße Gummicompounds derart her, daß z.B.  
5 ein EPDM-Kautschuk in einem Intensivmischer, z.B. Typ BANBURY oder Werner&Pfleiderer, mit Kaolin, gegebenenfalls einem weiteren Füllstoff, sowie gegebenenfalls mit einem Vulkanisationsaktivator und einem Weichmacher auf Kohlenwasserstoffbasis bei ca. 100 °C bis 140 °C vermischt werden. Dieses Vorprodukt kann nun auf einem Walzwerk mit Peroxid und Beschleuniger vermischt  
10 und durch Erhitzen auf ca. 180 °C zur Gummimasse vulkanisieren, d. h. vernetzen. Das Vulkanisat kann mit geeigneten Maschinen, z.B. mit speziellen Walzwerken (Kalandern), unter anderem zu folienartigen Gummibändern verarbeitet werden, aus denen in Folgeverfahren z. B. Dichtungen entstehen.

15 Vorzugsweise besitzen erfindungsgemäße Gummicompounds einen Gehalt an Elastomer aus der Reihe Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR), Acrylatcopolymerkautschuk (ACM), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und/oder Polybutadien-Kautschuk (BR).

20 Ferner zeichnen sich erfindungsgemäße Gummicompounds durch einen Gehalt an Füllstoff aus der Reihe silikatischer oder organische Füllstoffe, wie Kaolin, Kieselsäure, Quarz, Cristobalit, Talkum, Montmorillonit, Wollastonit, Glimmer, Calciumcarbonat, Kreide, Dolomit, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,  
25 Titandioxid oder Cellulose, Flachs und Sisal aus.

So kann man in vorteilhafter Weise, - vorteilhaft, da der Anteil flüchtiger Silane praktisch auf null gemindert und darüber hinaus auch der Anteil flüchtiger Alkohole (VOC) auf weniger als 50 % der eingesetzten Menge Silan reduziert werden  
30 konnte -, aus Gummicompounds beispielsweise folgende Artikel herstellen: Kabelummantelungen, Dichtungen, Formteile für Dämpfungszwecke, Schläuche und Profile, Formartikel, Gummi-Metall-Verbunde, Fördergurte, Flach- und Keilriemen, Schaum-, Moos- und Zellgummierzeugnisse, Besohlungsmaterial, Plattenware, um

nur einige Beispiele zu nennen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Artikel, die bei der Verarbeitung erfindungsgemäßer Gummicomounds erhalten werden.

5

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

### Beispiele

#### 1. Allgemeine Beschreibung der Versuchsdurchführung:

10

Der EPDM-Kautschuk (BUNA® EP 3473) wird in einem BANBURY-Intensivmischer, mit kalzinierem Kaolin (POLESTAR® 200 R), mit einem zweiten Füllstoff (Kreide: Mikrosöhl 20), mit einem Vulkanisationsaktivator (Zinkoxid RS) und mit einem Weichmacher auf Kohlenwasserstoffbasis (Tudalen B-8013) sowie dem Vinylsilan bzw. einem entsprechenden Si-haltigen Mittel (variable Mengen) bei ca. 100 °C bis 140 °C vermischt.

15

Das so erhaltene Vorprodukt wird auf einem Walzwerk mit Alterungsschutzmittel (Mischung aus Vulkanox HS und Vulkanox MB), dem Beschleuniger (Triallylcyanurat) und zuletzt mit dem Peroxid (Perkadox 14/40) vermischt. Durch Erhitzen auf ca. 180 °C innerhalb von 8 bis 10 min wird dann zur Gummimasse vulkanisiert (vernetzt).

20

Aus dem Vulkanisat werden Platten gepreßt, aus denen die Prüfkörper für die mechanischen und elektrischen Prüfungen hergestellt werden.

25

#### 2. Beschreibung der verwendeten Siliciumverbindungen

##### 2.1 Chemische Struktur

DYNASYLAN® VTMO	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ; Vinyltrimethoxysilan
DYNASYLAN® VTEO	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; Vinyltriethoxysilan
DYNASYLAN® VTMOEO	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ; Vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silan

DYNASYLAN® 6498	Oligomeres Vinytriethoxysilan: $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}]_n$ mit $n = 3 - 10$
DYNASYLAN® 9892	Oligomeres Propyltriethoxysilan: $[\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}]_n$ mit $n = 3 - 10$
Vergleichsprodukt: RC-1	Mischung aus Vinyltriethoxysilan und einem oligomeren Methyltriethoxysilan

## 2.2 Produktdaten

DYNASYLAN® (Abkürzung: DS)	VTMO	VTEO	VTMOEO	RC-1	Erfindungsgemäße Mischung: 48% DS 6498 + 52% DS 9892
Flammpunkt [°C]	22	38	115	38	> 120
Siedepunkt [°C]	123	158	108 (3 hPa)	ca. 160	> 240
SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	40,5	31,6	21,4	39,7	43,3
Vinyl-Gehalt [Gew.-%]	18,2	14,2	9,6	9,6	9,9
Abspaltalkohol [g/kg]	650	730	815	640	470
Abspaltalkohol [Art]	Methanol	Ethanol	2-Methoxy- ethanol	Ethanol	Ethanol

- 5 Die Menge an flüchtigen Bestandteilen (VOC) verringert sich beim Gebrauch der erfindungsgemäßen Mischung aus DYNASYLAN® 6498 und DYNASYLAN® 9862 um 42% gegenüber dem DYNASYLAN® VTMOEO, um 36% gegenüber dem DYNASYLAN® VTEO und um 27% gegenüber dem Vergleichsprodukt RC-1. Im Vergleich mit DYNASYLAN® VTMOEO hat die erfindungsgemäße Mischung einen
- 10 ähnlich hohen Siede- und Flammpunkt, ohne dabei den Nachteil des hohen Anteils an flüchtigem und physiologisch bedenklichen 2-Methoxyethanol zu besitzen.

3. Zusammensetzung der Ansätze

Komponenten Mengenangaben Gewichtsteilen	in	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Erfindungsgemäßes Beispiel
BUNA® EP 3473 (EPDM-Kautschuk')		130	130	130	130
POLESTAR® 200 R (kalzinierter Kaolin)		140	140	140	140
Mikrosöhl 20 (Kreide)		80	80	80	80
Zinkoxid RS (Aktivator)		10	10	10	10
Tudalen B-8013 (Weichmacher)		15	15	15	15
Silan [Typ], siehe Tabelle 2.2 Produktdaten		VTMOEO	VTEO	RC-1	DS6498 + DS9892- Mischung (48/52)
Silan [Gewichtsteile]		1,4	1,0	1,4	1,4
Vulkanox HS (Alterungsschutzmittel)		1,2	1,2	1,2	1,2
Vulkanox MB (Alterungsschutzmittel)		0,5	0,5	0,5	0,5
Triallylcyanurat (Beschleuniger)		1,0	1,0	1,0	1,0
Perkadox 14/40 (Peroxid-Vernetzer)		7,5	7,5	7,5	7,5

4. Verarbeitungsbedingungen (rheologische Daten)

Meßergebnisse	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Erfindungsge- mäßes Beispiel
t <sub>10</sub> (10% Vulkanisation) [min]	1,33	1,43	1,48	1,50
t <sub>90</sub> (90% Vulkanisation) [min]	6,87	6,90	7,18	7,13
Mooney-Viskosität [dNm) 0% Vulkanisation	9,6	10,1	10,0	9,7
Mooney-Viskosität [dNm) 100% Vulkanisation	54,9	55,3	54,0	54,2

- 5 Das erfindungsgemäße Additiv läßt sich in gleicher Weise wie die Vergleichsprodukte in der Kautschukmischung verarbeiten. Die Vulkanisation erfolgt im üblichen Maße.

5. Mechanische Daten nach der Vulkanisation (15 min/180 °C)

10

Meßergebnisse	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Erfindungsge- mäßes Beispiel
Zugfestigkeit [Mpa]	8,7	8,2	8,2	8,5
100%-Modul [Mpa]	5,0	5,0	4,9	5,0
200%-Modul [Mpa]	8,0	7,9	7,8	8,2
Bruchdehnung [%]	254	228	245	243
Restdehnung [%]	8	5	7	7
Härte nach Shore-A bei 23 °C	70	72	72	72

Die mit der erfindungsgemäßen Mischung erzielbaren mechanischen Werte des damit hergestellten Gummiteiles sind den Vergleichsprodukten gleichwertig oder besser.

6. Mechanische Daten nach Alterung (7 Tage bei 135 °C)

Meßergebnisse	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Erfindungsge- mäßes Beispiel
Zugfestigkeit [Mpa]	10,3	9,7	9,5	10,6
100%-Modul [Mpa]	6,1	6,0	6,0	6,0
200%-Modul [Mpa]	10,1	9,6	--	10,2
Bruchdehnung [%]	210	206	198	227
Härte nach Shore-A bei 23 °C	72	73	73	73

- 5 Nach der thermischen Alterung der mit der erfindungsgemäßen Mischung hergestellten Gummiteile sind die mechanischen Werte zum Teil besser als die der Vergleichsprodukte. So ist die Bruchdehnung bis zu 14% höher.



7. Elektrotechnische Daten

Meßergebnisse	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Erfindungsge- mäßes Beispiel
Spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_D$ [ $10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] Nach 16 h Normklima	4,88	4,89	4,98	5,87
Spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_D$ [ $10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] Nach 2 h Wasserlagerung (90 °C)	1,17	2,19	7,32	7,01
Spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_D$ [ $10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] Nach 100 h Wasserlagerung (90 °C)	0,45	0,72	7,28	9,40
Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$ Nach 16 h Normklima	3,3	3,4	3,4	3,4
Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$ Nach 2 h Wasserlagerung (90 °C)	4,9	4,9	4,5	4,3
Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$ Nach 100 h Wasserlagerung (90 °C)	6,3	6,2	4,9	4,7
Tan $\delta$ [ $10^{-3}$ ] Nach 16 h Normklima	18,6	26,4	21,5	15,7
Tan $\delta$ [ $10^{-3}$ ] Nach 2 h Wasserlagerung (90 °C)	70,2	59,8	36,5	31,1
Tan $\delta$ [ $10^{-3}$ ] Nach 100 h Wasserlagerung (90 °C)	94,2	77,8	33,7	28,7

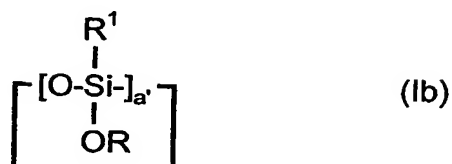
Bei den elektrotechnischen Daten zeigt sich besonders nach einer Wasserlagerung die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mischung. Im Gegensatz zu den Vergleichen 1 und 2, bei denen die isolierende Wirkung zusammenbricht (Abfall des spezifischen Durchgangswiderstandes, Anstieg der Dielektrizitätszahl und des  $\tan \delta$ )  
5 bleibt die Isolation auch nach 100 Stunden bei 90 °C erhalten oder wird sogar noch besser, z.B. durch den Anstieg des spezifischen Durchgangswiderstandes.



**Patentansprüche:**

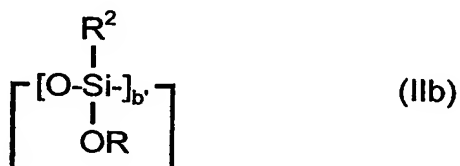
1. Mittel als Haftvermittler zwischen Füllstoffen und peroxidisch zu vernetzenden Elastomeren in Gummicompounds, welches als Siliciumverbindungen enthaltende Komponente ein Gemisch aus
- 5
- a) Vinylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
- b) Vinylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysiloxanen oder
- c) Vinylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
- d) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
- 10
- e) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysiloxanen oder
- f) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
- g) mindestens einem cooligomeren Organosiloxan, das als organofunktionelle Gruppen mindestens eine Gruppe aus der Reihe Vinyl, Acryl und Methacryl und mindestens eine Gruppe aus der Reihe Alkyl und Phenyl und mindestens eine Alkoxy- oder Hydroxygruppe trägt,
- 15
- enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel gegebenenfalls als weitere nicht siliciumhaltige Komponenten Weichmacher und/oder Verarbeitungshilfsmittel enthält.
- 20
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel 0,1 bis 100 Gew.-% eines vinyl-, acryl- und/oder methacrylfunktionellen Alkoxysiloxans, bezogen auf alle im Mittel befindlichen Komponenten, enthält.
- 25
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel 0 bis 80 Gew.-% des alkyl- und/oder phenylfunktionellen Alkoxysiloxans, bezogen auf alle im Mittel befindlichen Komponenten, enthält.
- 30
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 gekennzeichnet durch mindestens ein

Vinylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, R<sup>1</sup> eine Vinylgruppe darstellt, a und a' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 gekennzeichnet durch mindestens ein Alkylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und R<sup>2</sup> jeweils für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, b und b' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen

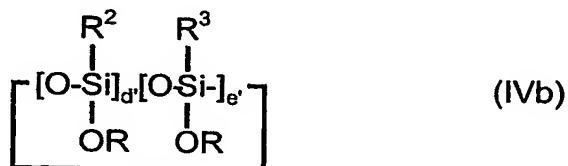
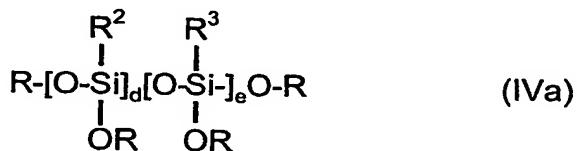
können.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichnet durch mindestens ein Phenylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (IIIa) oder (IIIb)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, R<sup>3</sup> eine Phenylgruppe darstellt, c und c' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 gekennzeichnet durch mindestens ein Alkylphenylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen R<sup>2</sup>

gleich oder verschieden sind und  $R^2$  jeweils für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt,  $R^3$  für eine Phenylgruppe steht, d, d', e und e' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 35 sind und den Maßgaben  $1 < (d+e) < 50$  sowie  $1 < (d'+e') < 50$ , wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

5

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gekennzeichnet durch mindestens ein Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb)

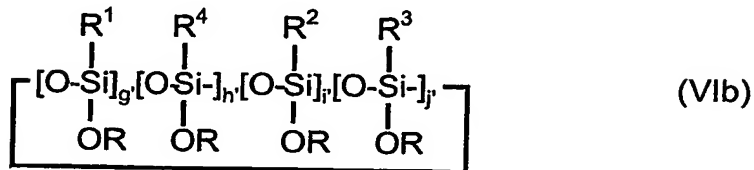
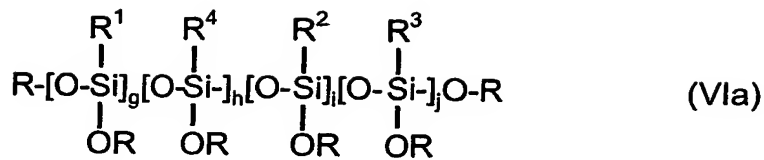


10

worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Methoxyethyl oder einen Wasserstoff steht, Gruppen  $R^4$  gleich oder verschieden sind und  $R^4$  eine Acryl- oder Methacrylgruppe darstellt, f und f' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 50 sind, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 gekennzeichnet durch mindestens ein Organoalkoxysiloxan der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb)

20



worin Gruppen R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung haben, g, g', h, h', i, i', j und j' jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 35 sind und den Maßgaben g ≥ 1 und/oder h ≥ 1 und 1 < (g+h+i+j) < 50 sowie g' ≥ 1 und/oder h' ≥ 1 und 1 < (g'+h'+i'+j') < 50, wobei solche Siloxane als lineare, verzweigte oder cyclische Einheiten vorliegen können.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es in geträgerter Form vorliegt.

12. Mittel nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trägermaterial aus der Reihe poröses Polymer, Ruß, Wachs, Kieselsäure und Calciumsilikat ausgewählt ist.

13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Haftvermittler in gefüllten und peroxidisch zu vernetzenden Gummicomounds.

14. Gefüllte und peroxidisch zu vernetzende Gummicomounds, die ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 enthalten.

15. Gummicomounds nach Anspruch 14 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Elastomer aus der Reihe Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Ethylen-Propylen-

Dien-Kautschuk (EPDM), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR), Acrylatcopolymerkautschuk (ACM), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Polybutadien-Kautschuk (BR).

5 16. Gummicomounds nach Anspruch 14 oder 15 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Füllstoff aus der Reihe silikatischer oder organische Füllstoffe.

10 17. Gummicomounds nach Anspruch 16 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Füllstoff aus der Reihe Kaolin, Kieselsäure, Quarz, Cristobalit, Talkum, Montmorillonit, Wollastonit, Glimmer, Calciumcarbonat, Kreide, Dolomit, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Titandioxid, Cellulose, Flachs und Sisal.

15 18. Artikel, die bei der Verarbeitung von Gummicomounds nach einem der Ansprüche 13 bis 17 erhalten werden.





**Zusammenfassung:****Mittel als Haftvermittler für gefüllte und peroxidisch zu vernetzende Gummicompounds**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel als Haftvermittler zwischen Füllstoffen und peroxidisch zu vernetzenden Elastomeren in Gummicompounds, welches als Siliciumverbindungen enthaltende Komponente ein Gemisch aus

- a) Vinylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
  - 10 b) Vinylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysiloxanen oder
  - c) Vinylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
  - d) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Alkylalkoxysiloxanen oder
  - e) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenylalkoxysiloxanen oder
  - f) Acryl- oder Methacrylalkoxysiloxanen und Phenyl/Alkylalkoxysiloxanen oder
  - 15 g) mindestens einem cooligomeren Organosiloxan, das als organofunktionelle Gruppen mindestens eine Gruppe aus der Reihe Vinyl, Acryl und Methacryl und mindestens eine Gruppe aus der Reihe Alkyl und Phenyl und mindestens eine Alkoxy- oder Hydroxygruppe trägt,
- enthält.

- 20 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels als Haftvermittler in gefüllten und peroxidisch zu vernetzenden Gummicompounds, entsprechend erhaltene Gummicompounds sowie Artikel daraus.

